Ueber die Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure und die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Lotte Pusch
aus Reichenbach (O.-L.).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 29. März 1916.

60

Referenten:

Prof. Dr. **Beckmann**.
Prof. Dr. **Gabriel**.

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0120

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung: Geschichtliche Uebersicht	7
2. Bestimmung der Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure durch Leitfähigkeitsmessungen	11
a) Messungen in reiner Kohlensäure	11
b) Messungen in Kohlensäure — Natronlauge	12
3. Bestimmung der wahren Dissoziationskonstante der Kohlensäure durch den Reststrom	27
4. Zusammenfassung	36

1. Einleitung.

Es war schon früher beobachtet worden, daß eine mit Phenolphtalein gefärbte alkalische Lösung beim Versetzen mit einer wässrigen Kohlendioxydlösung sich nicht momentan entfärbte, sondern ganz allmählich verblaßte. Man schob dieses langsame Nachlassen der roten Farbe der Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft zu, die 0,04 % davon enthält, und glaubte damit den Vorgang genügend geklärt zu haben. Das allmähliche Verblassen der roten Farbe kann man aber auch beobachten, wenn man zum Beispiel in einem Erlenmeyerkolben Natronlauge mit einem Ueberschuß von wässriger Kohlendioxydlösung versetzt, und den Kolben verschlossen stehen läßt. Eine Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft ist in diesem Falle ausgeschlossen, und man muß als Erklärung des Vorgangs annehmen, daß die Kohlensäure sich nicht momentan zu Neutralsalz umsetzt, sondern daß bei diesem Vorgang eine Zeitreaktion vorliegt.

Der erste, der über dieses Phänomen berichtete, war Mac Bain[1]. Allerdings ließ er die Frage offen, ob man es mit dem ersten bekannten Falle einer langsam verlaufenden Spaltung in Ionen, im übrigen aber normalen

---

1. Mac Bain, Journ. Chem. Soc. 101, 814 [1912].

Neutralisation zu tun habe, oder mit der Folgeerscheinung einer Zeitreaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasser. Sehr viel später nahmen Vorländer und Strube[2] und gleichzeitig A. Thiel[3] die Frage wieder auf. Sie beobachteten die Zeiten, die vom Zusammengießen von Erdalkalien und Alkalien mit überschüssiger Kohlensäure nach Zusatz von Phenolphtalein bis zum vollständigen Verschwinden der roten Farbe des Indikators verstrichen. Als Erklärung der beobachteten Zeitreaktion nahmen sie an, daß diese überwiegend von der Hydratation des Kohlendioxyds abhinge, sei es nun, daß diese Hydratation im homogenen System echter Lösungen erfolgt, sei es, daß das Kohlendioxyd im Wasser kolloidal gelöst ist. Sie glauben in letzterem Falle das Verhalten des Kohlendioxyds in Parallele mit dem der Kolloide[4] setzen zu können. Die letztere Auffassung kann deshalb nicht als richtig angesehen werden, weil mit dem kolloiden Zustand eine große Erhöhung des Molekulargewichts verknüpft sein würde und dies dem osmotischen Verhalten der Kohlensäure[5] und dem Henryschen Absorbtionsgesetz widersprechen würde.

Im Anschluß an die Arbeit von Vorländer und Strube veröffentlichte A. Thiel die Ergebnisse seiner Untersuchungen über denselben Gegenstand, die die ersteren teils ergänzen, teils berichtigen. Er betrachtet für das Studium der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen nur die Alkalien als geeignet, da bei diesen allein die Zeit-

2. Chem. Ber. 46, 172 [1913].
3. Chem. Ber. 46, 2417 [1913].
4. Vorländer, Chem. Ber. 46, 1612 [1913].
5. Sackur, Z. El. Ch. 18, 644 [1912]. Diskussion Sackur-Roth.

reaktion rein vorliegt. Vorländer und Strube berücksichtigen bei den Erdalkalien nicht die Ausscheidung der schwer löslichen Karbonate, so daß die Kohlensäure nur unvollständig neutralisiert wird. Sodann kommt bei den Erdalkalien die leicht eintretende Uebersättigung in Betracht und drittens die sogenannte Alterung, die Zustandsänderung des frisch gefällten Erdalkalikarbonats. Die Löslichkeitsverminderung verläuft bei den verschiedenen Erdalkalien verschieden schnell, am schnellsten bei $Sr(CO_3)_2$, am langsamsten bei $Ca(CO_3)_2$. Alle diese Umstände verwickeln die Vorgänge bei der Neutralisation derartig, daß die eigentliche Zeitreaktion vollkommen verdeckt wird. Es erklären sich daraus auch die auffallenden Unterschiede in den Zeiten bei Alkalien und Erdalkalien, die Vorländer und Strube fanden. Will man also die Zeitreaktion quantitativ verfolgen, so muß man sich auf die Alkalien beschränken. Auch Thiel kommt zu der Ansicht, daß die in Frage stehende Zeitreaktion durch die Hydratation des Kohlendioxyds, also durch die Gleichung

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

bedingt sei.

In diesem Punkte setzten die nachstehenden Untersuchungen ein. Es sollte der Reaktionsmechanismus zwischen Kohlensäure und Basen gefunden und quantitativ verfolgt werden. Als die Untersuchungen fast abgeschlossen waren, erschien eine Veröffentlichung von A. Thiel[6], die den Neutralisationsvorgang zwischen Kohlensäure und Basen eingehend behandelte. Thiel benutzte das Verfahren

---

6. Chem. Ber. 47, 1061 [1914].

der koloriskopischen Bestimmung der Säurestufe. Dieses beruht darauf, daß der Farbton der mit einem geeigneten Indikator, in diesem Falle α-Naphtolphtalein, gefärbten Versuchslösung mit einer Farbskala verglichen wird, die man durch Anfärbung von Standardlösungen bekannter, in zweckmäßiger Weise abgestufter H-Ionenkonzentrationen erhält.

Nach einer anderen, verfeinerten Methode wurden die Resultate der vorliegenden Arbeit erhalten. Ihr Wert besteht darin, daß ein viel sichererer Weg eingeschlagen wurde, als die koloroskopische Bestimmung von Ionenkonzentrationen, nämlich die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen. Die Bestimmung der Farbengleichheit zweier denselben Indikator enthaltenden Reaktionsgemische ist nämlich in jedem Falle schwierig und ihre Genauigkeit noch dazu individuell verschieden. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Kohlrauschschen Methode, mit Wechselstrom und Telephon als Nullinstrument, ist dagegen weit leichter ausführbar und absolut genauer.

2. Bestimmung der Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure.

a) Wenn man wie Vorländer und Strube und auch Thiel annahm, daß das beobachtete Zeitphänomen bei der Neutralisation der Kohlensäure durch den Ablauf der Molekularreaktion

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

bedingt sei, so mußte beim schnellen Einleiten von Kohlendioxyd in Leitfähigkeitswasser entsprechend der allmählichen Bildung der hydratisierten Kohlensäure die durch deren Dissoziation bestimmte Leitfähigkeit zunehmen. Ein derartiger Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden, es stellte sich sofort ein Wert ein, der sich, auch im Laufe längerer Zeit, nicht mehr änderte.

Auch beim Verdünnen frisch hergestellter gesättigter Kohlendioxydlösungen wurde nichts beobachtet, was auf eine Aenderung der Geschwindigkeit der angenommenen Reaktion hindeutete und damit deren Existenz wahrscheinlich gemacht hätte. Die obige Hypothese mußte also fallen gelassen werden.

Da die Dissoziationsvorgänge ebenso wie die inversen Reaktionen praktisch momentan verlaufen, wie auch die Untersuchungen von Benedicks[7] über den Neutralisations-

7. Ph. Chem. 70, 12 [1910].

vorgang beweisen, so hatte die Erklärung, daß die Spaltung in Ionen und damit die Neutralisation der Kohlensäure die Zeitreaktion bedingte, wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Es mußte also ein anderes Reaktionsschema gefunden werden, das den zeitlichen Verlauf der Neutralisation der Kohlensäure ausreichend erklärte.

b) Es war zunächst von Interesse festzustellen, in welcher Form das Kohlendioxyd sich in einer wässrigen Lösung befindet. Die Frage, ob alles im Wasser gelöste Kohlendioxyd im hydratisierten und teilweise dissoziierten Zustande vorhanden ist, oder zum Teil als unverändertes Kohlendioxyd, war bisher unbeantwortet geblieben, da das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz darüber keine Auskunft zu geben vermag. Erst neuerdings hat A. Thiel[8] die Untersuchungen darüber aufgenommen. Er beobachtete, daß beim Zusatz immer kleinerer Mengen von Basen zu einer gegebenen Menge jedesmal frisch hergestellter Kohlensäurelösung an die Stelle der langsamen Reaktion zwischen Säure und Base ein praktisch momentaner Verbrauch der letzteren eintrat. Jene maximale Basenmenge, die noch momentan gebunden wird, ist äquivalent der in der wässrigen Kohlendioxydlösung fertig gebildeten Kohlensäure, und zwar ergab sich, daß mehr als 99 % als unverändertes Kohlendioxyd und nur weniger als 1 % als wirkliche Kohlensäure in einer wässrigen Kohlendioxydlösung vorhanden sind.

Als zweibasische Säure vermag die Kohlensäure in H-Ionen und zweiwertige CO_3-Ionen oder einwertige HCO_3-Ionen zu dissoziieren.

---

8. A. Thiel u. Strohecker, Chem. Ber. 46, 867 [1913].

$$\text{I. } H_2CO = 2\,H^{\cdot} + {}_3\,CO_3''$$
$$\text{II. } H_2CO_3 = H^{\cdot} + HCO_3'$$

Die Dissoziation findet hauptsächlich nach der zweiten Gleichung statt. Walker und Cormack[9] fanden für die Dissoziationskonstante den Wert

$$k_1 = 3_{.}04 \,.\, 10^{-7}$$

Das zweite H-Ion dissoziiert nur sehr schwer ab, für den Zerfall der HCO_3-Ionen in H' und CO_3'' bestimmte Bodländer[10] die Dissoziationskonstante aus der Verseifungsgeschwindigkeit in Sodalösungen zu $k_2 = 1{,}29 \,.\, 10^{-11}$. Die Konstante der ersten Dissoziation ist also ungefähr 25 000 mal größer als die der zweiten, und kommt daher allein an Betracht. In einer wässrigen Kohlendioxydlösung findet sich also der größte Teil als unverändertes Kohlendioxyd, ein kleiner Teil als fertig gebildete Kohlensäure, von der wieder ein Teil in H- und HCO_3-Ionen dissoziiert ist.

Nimmt man nun an, daß sowohl Alkali wie Kohlensäure Anteil an der Reaktion haben, die für den zeitlichen Verlauf der Neutralisation bestimmend ist, so lag es nahe, an eine langsame Addition des Hydroxylions an das Kohlendioxyd zu denken, so daß die Zeitreaktion durch die Gleichung

$$OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$$

ausgedrückt wäre. Die Annahme einer direkten Reaktion zwischen Anhydrid und Hydroxylion, die sich zunächst etwas unwahrscheinlich ausnimmt, wird gestützt durch die

---

9. Journ. Chem. Soc. 77, 8 [1900].
10. Ph. Chem. 35, 23 [1900].

Tatsache, daß ähnliche Reaktionen bekannt sind. So findet man in der von Henry[11] untersuchten Umwandlung der γ-Laktone durch Basen in Salze der entsprechenden γ-Oxy-Fettsäuren ein vollständiges Analogon zu der vorliegenden Reaktion.

Man hätte sich den Vorgang demnach so vorzustellen, daß beim Vermischen von Säure und Base die fertig gebildeten HCO_3-Ionen durch die Hydroxylionen momentan neutralisiert werden. Aus der Kohlendioxydlösung werden langsam neue HCO_3-Ionen gebildet, die wieder sofort neutralisiert werden.

Daß die auch von Thiel aufgestellte Gleichung

$$OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$$

tatsächlich dem Verlaufe der Zeitreaktion entspricht, bestätigen die weiter unten angeführten Resultate.

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante.

Da nach den ersten Versuchen ein unimolekularer Reaktionsverlauf ausgeschlossen war, so wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten die Gleichung für bimolekulare Reaktion angesetzt:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$$

worin η_1 und η_2 die Konzentrationen von Säure und Base bedeuten.

Bezeichnen a und b die Anfangskonzentrationen von

11. Ph. Chem. 10, 96 [1892].

Kohlensäure und Base, x die zur Zeit t umgesetzte Menge, so wird

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)(b-x).$$

Integriert ergibt sich

$$k = \frac{1}{(a-b) \cdot t} \ln \frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a}$$

für zwei verschiedene Zeiten t_1 und t_2 ergibt sich

$$k = \frac{1}{(a-b)(t_2-t_1)} \ln \frac{a-x_2}{b-x_2} - \ln \frac{a-x_1}{b-x_1}$$

da $a-x_2$ und $a-x_1$ nahezu gleich sind, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$k = \frac{1}{(a-b)(t_2-t_1)} \ln \frac{b-x_1}{b-x_2}$$

Die Versuche wurden mit Natronlauge und Kohlensäure ausgeführt, und zwar wurde stets mit einem Ueberschuß an Kohlensäure gearbeitet, so daß als Endprodukt der Reaktion $NaHCO_3$ auftrat. Bei den ersten Versuchen wurde die Konzentration der Natronlauge konstant gehalten und die der Kohlensäure variiert. Die entstandene Bikarbonatmenge war also immer die gleiche. Um zu untersuchen, ob das Bikarbonat sich in irgend einer Weise an der Reaktion beteiligte, wurde dem Reaktionsgemisch gleich Bikarbonat zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Gleichung

$$k = \frac{1}{(a-b)(t_2-t_1)} \ln \frac{b-x_1}{b-x_2}$$

dem Reaktionsverlauf nicht mehr genügte. Der Zusatz von Bikarbonat wirkte auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausgesprochen verzögernd, so daß auch das Bikarbonat mit in Betracht gezogen werden mußte.

Es ergab sich für den eigentlichen Reaktionsverlauf die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)\ b-x)}{c+x}$$

worin wieder a und b die Anfangskonzentrationen von Kohlensäure und Natronlauge, c die des Zusatzes von Bikarbonat bedeuten.

Durch Integration erhält man:

$$k \,.\, t = \frac{c+a}{b-a} \ln \frac{1}{a-x} + \frac{c+b}{a-b} \ln \frac{1}{b-x} + C$$

für t_2 und t_1

$$k(t_2 - t_1) = \frac{c+a}{b-a} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} + \frac{c+b}{a-b} \ln \frac{b-x_1}{b-x_2}$$

$\frac{a-x_1}{a-x_2}$ wird nahe $= 1$; das erste Glied fällt also fort und man erhält

$$k = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c+b}{a-b} \lg \frac{b-x_1}{b-x_2}$$

das heißt: die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Neutralisation der Kohlensäure ist proportional den Konzentrationen der Säure und der Base, umgekehrt proportional der Konzentration des Bikarbonats. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Natronlauge und das Bikarbonat vollständig ionisiert sind, was bei den angewandten großen Verdünnungen ohne Fehler angenommen werden darf.

Da unter x die zur Zeit t umgesetzte Menge verstanden wird, so bedeutet b—x die in jedem Augenblick vorhandene OH-Ionenkonzentration. Zur Berechnung der OH-Ionen dient folgende Ueberlegung:

Die gemessene spezifische Leitfähigkeit setzt sich in jedem Augenblick zusammen aus der Leitfähigkeit der OH-Ionen und der HCO_3-Ionen. Im Moment des Zusammengießens von Säure und Base wird die Leitfähigkeit nur durch die der OH-Ionen bestimmt, da die der HCO_3-Ionen, die schon fertig gebildet vorhanden sind, verhältnismäßig klein ist. Im Verlaufe der Neutralisation tritt für jedes verschwindende OH-Ion ein HCO_3-Ion ein, und am Ende der Reaktion wird die Leitfähigkeit der Lösung nur durch die der HCO_3-Ionen bestimmt. Aus Anfangs- und Endzustand lassen sich also die Aequivalentleitvermögen Λ_{OH} und Λ_{HCO_3} von Natronlauge und Bikarbonat berechnen.

Es ist das beobachtete spezifische Leitvermögen

$$x_{beob.} = x_{OH} + x_{HCO_3}$$

$$\text{I.}\quad x_{beob.} = \eta_{OH} \cdot \Lambda_{OH} + \eta_{HCO_3} \Lambda_{HCO_3}$$

Da die Summe der Konzentrationen der OH-Ionen und HCO_3-Ionen immer konstant bleibt, und zwar immer gleich der Konzentration $b + c$ der am Ende der Reaktion vorhandenen Bikarbonatmenge, so wird

$$\text{II.}\quad \eta_{OH} + \eta_{HCO_3} = b + c$$

Aus I und II berechnet sich η_{OH} zu

$$\eta_{OH} = \frac{x - (b + c)\Lambda_{HCO_3}}{\Lambda_{OH} - \Lambda_{HCO_3}}$$

Wenn die Reaktion

$$CO_2 + OH' \longrightarrow HCO_3'$$

für die Zeitreaktion der Kohlensäure bestimmend ist, so muß es auffallen, daß der Zeiteffekt nicht beim Einleiten von Kohlendioxyd in Leitfähigkeitswasser zu beobachten war. Für diesen Widerspruch bietet ebenfalls das Ver-

halten der Laktone eine Erklärung. Die Umwandlung der γ-Oxysäuren in Lakton wird durch das H-Ion, das sie enthalten, katalytisch beschleunigt. In derselben Weise wirken in der Gleichung

$$CO_2 + H^{\cdot} + OH' \longrightarrow HCO_3' + H^{\cdot}$$

die anwesenden H-Ionen katalytisch, wodurch die Reaktion

$$CO_2 + OH' \longrightarrow HCO_3'$$

derart beschleunigt wird, daß die Zeitreaktion nicht mehr meßbar ist.

Einen weiteren Vergleich bietet die katalytische Wirkung der H-Ionen bei der Inversion des Rohrzuckers.

Es wurden zwar bei der Kohlensäure Versuche gemacht, durch Zusatz von Cyankalium die H-Ionen abzuschwächen; jedoch sind die Wanderungsgeschwindigkeiten des CN-Ions und des HCO_3-Ions so wenig verschieden, daß der Verlauf der Reaktion nicht meßbar zu verfolgen war.

Es wurden noch Versuche gemacht, bei der Neutralisation von anderen Säuren oder Basen, bei denen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Kohlensäure liegen, einen Zeiteffekt festzustellen. So wurde die Neutralisationsgeschwindigkeit bei der Essigsäure, bei der schwefligen Säure und beim Ammoniak untersucht. Alle diese Versuche blieben ergebnislos. Die Neutralisation war bei allen dreien momentan beendet.

Ausführung der Versuche.

Für die Versuche wurden Leitfähigkeitsgefäße nach Kohlrausch und Arrhenius verwendet. Die Versuchsanord-

nung war die allgemein übliche nach Kohlrausch. Die Schaltung war die der Wheatstone-Kirchhoffschen Drahtbrücke, mit einem kleinen Induktorium als Stromquelle und einem Telephon als Nullinstrument. Die Auffindung der Nullstellung auf der Brücke erfolgte in der Weise, daß der Schleifkontakt mehrmals über die Nullstellung hinweggeführt wurde, so daß der gesuchte Punkt in immer kleinere Grenzen eingeschlossen wurde. Denn man erhält selten einen ganz scharf markierten Punkt, an dem der Ton vollständig verschwindet. Die Genauigkeit der Ablesung auf der Brücke betrug 1 Promille.

Um die Sättigung des Wassers mit Kohlendioxyd möglichst schnell zu erreichen, wurde ein Kohlrauschsches Leitfähigkeitsgefäß mit seitlichen platinierten Elektroden verwendet, in dessen Boden eine Art Brause mit zahlreichen kleinen Oeffnungen eingelassen war. Durch diese wurde aus einer Bombe Kohlendioxyd durchgepreßt und dadurch eine Sättigung des Wassers mit Kohlendioxyd sehr schnell erreicht.

Da die Vorversuche ergaben, daß die Neutralisation bei Zimmertemperatur relativ schnell verläuft, so wurden die Versuche alle bei 0^0 ausgeführt. Dabei wurde ein Ostwaldsches Leitfähigkeitsgefäß benutzt, dessen platinierte Elektroden wagerecht übereinander standen. Da die Reaktion anfangs sehr rasch verläuft und nur der letzte Teil sich meßbar verfolgen läßt, so kam es darauf an, eine möglichst schnelle Vermischung der Flüssigkeiten zu erreichen, eine schnellere, als durch Zusammengießen möglich war. Dies gelang dadurch, daß in dem Ostwaldschen Leitfähigkeitsgefäß Säure und Base durch eine feste Paraffinschicht

getrennt wurden. Durch plötzliches Zerreißen dieser Schicht ließ sich dann in ein bis zwei Sekunden eine vollständige Durchmischung der Lösungen herbeiführen. Dazu wurde zuerst die Natronlauge in das Gefäß pipettiert, das Gefäß im Wasserbade erwärmt und das geschmolzene Paraffin dünn über die Natronlauge geschichtet. Beim Erkalten bildete es eine fest anschließende dünne Decke. Darüber wurde das mit Kohlendioxyd gesättigte Wasser gefüllt. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde dann in ein mit Eis gefülltes Dewargefäß gestellt und nach der Abkühlung auf 0^0 die Messung vorgenommen.

Die Bestimmung der Widerstandskapazität der Gefäße erfolgte durch 0,1 n KCl, sie wurde öfters vorgenommen, da durch Ablösen der Platinierung, sowie durch eventuelle Verschiebungen der Elektroden die Kapazität sich ändern konnte. Sie ergibt sich aus dem gemessenen Widerstand w und der bekannten spezifischen Leitfähigkeit der Aichflüssigkeit x zu $C = w \cdot x$.

Die Ablesung auf der Brücke erfolgte von 10 zu 10 Sekunden. Bei allen Versuchen zeigte sich eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit. Zum Vergleich wurden Neutralisationsversuche mit Essigsäure und Borsäure und Natronlauge angestellt, bei diesen war kein derartiger Effekt zu beobachten. Die nachstehenden Tabellen geben die gefundenen Werte für die Leitfähigkeiten und die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten an. In der ersten Spalte sind die Zeiten, in der zweiten die Leitfähigkeiten, in der dritten die OH-Ionenkonzentrationen, in der vierten die Geschwindigkeitskonstanten aufgezeichnet.

Tabelle 1.

a = 0.075 n
b = 0.025 n
c = 0

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
0	3.450		
10	1.1697	3.22	
20	1.1531	1.42	0.041
30	1.1454	0.58	0.045
40	1.1423	0.25	0.043
60	1.1400		

Tabelle 2.

a = 0.041
b = 0.025 n
c = 0

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
10	1.2050	7.21	0.043
20	1.1809	5.46	0.046
30	1.1759	4.07	0.042
40	1.1669	3.10	
50	1.1599	2.35	0.043
60	1.1545	1.78	0.043
70	1.1506	1.36	0.042
90	1.1454	0.80	0.041
100	1.1379		

Tabelle 3.

a = 0.0563
b = 0.0250
c = 0

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
0	3.450		
10	1.1983	6.01	
			0.044
20	1.1743	3.45	
			0.043
30	1.1610	2.00	
			0.041
40	1.1531	1.20	
			0.045
50	1.1488	0.68	
			0.044
60	1.1461	0.39	
90	1.1425		

Tabelle 4.

a = 0.0375
b = 0.0250
c = 0

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
0	3.450		
10	1.2134	7.42	
			0.041
20	1.2006	6.03	
			0.045
30	1.1893	4.81	
			0.045
40	1.1806	3.83	
			0.045
50	1.1731	3.05	
			0.046
60	1.1673	2.42	
			0.043
70	1.1630	1.95	
			0.044
100	1.1543	1.01	
120	1.1450		

Tabelle 5.

a = 0,060
b = 0.025
c = 0

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
0	3.450		
10	1.1906	5.62	
20	1.1675	3.09	0.042
30	1.1537	1.68	0.043
40	1.1468	0.94	0.041
50	1.1427	0.51	0.044
60	1.1405	0.27	0.045
80	1.1380		

Tabelle 6.

a = 0.0750
b = 0.0250
c = 0,0250

t	x . 10^3	OH . 10^4	k
0	4.361		
10	1.776	8.71	
20	1.733	5.64	0.043
30	1.705	3.65	0.043
40	1.686	2.34	0.045
50	1.674	1.49	0.045
60	1.667	0.99	0.040
70	1.662	0.64	0.043
80	1.659	0.42	0.042
90	1.657	0.27	0.044
120	1.653		

Tabelle 7.

a = 0.00474
b = 0.00250
c = 0

t	x . 10^4	OH . 10^5	k
0	3.693		
10	1.3864	4.66	
20	1.3724	3.20	0.042
30	1.3623	2.14	0.045
40	1.3563	1.45	0.043
50	1.3518	0.98	0.043
60	1.3488	0.66	0.044
100	1.3425		

Tabelle 8.

a = 0.004743
b = 0.001875
c = 0

t	x . 10^4	OH . 10^5	k
0	3.672		
10	1.126	8.82	0.042
20	1.066	4.60	
30	1.033	2.31	0.045
40	1.017	1.21	0.042
50	1.009	0.61	0.045
60	1.005	0.32	0.042
70	1.002	0.17	0.041
120	1.000		

Tabelle 9.

a = 0.004743
b = 0.00250
c = 0.00250

t	x . 10^4	OH . 10^5	k
0	5.527		
10	2.539	6.81	
20	2.526	5.58	0.045
30	2.500	4.54	0.046
40	2.486	3.71	0.045
50	2.474	3.05	0.043
60	2.465	2.51	0.043
70	2.458	2.08	0.042
80	2.451	1.69	0.046
100	2.441	1.11	0.045
140	2.431	0.52	0.042
180	2.422		

Im Durchschnitt beträgt k = 0.043. Durch Vergleich von Tabelle 7 und 9, die sich nur durch Zusatz von Bikarbonat bei Tabelle 9 unterscheiden, sieht man den verzögernden Einfluß des Bikarbonats, ebenso bei Tabelle 1 und 6. Die graphische Darstellung, als Abscisse die Zeit, als Ordinate die OH-Ionenkonzentration aufgetragen, zeigt die Abhängigkeit von der Bikarbonatkonzentration.

Es fragt sich noch, ob die beobachtete Veränderung der Leitfähigkeit durch die Erwärmung beeinflußt wird, die das ganze Reaktionsgemisch durch das Freiwerden der Neutralisationswärme der Kohlensäure erfährt. Diese beträgt pro Mol. 10 000 cal. Bei der großen Verdünnung

der angewandten Lösungen und der großen Wärmekapazität des ganzen Systems beträgt die Temperaturerhöhung nur Bruchteile von Zehntel-Graden und ist daher ohne merklichen Einfluß.

3. Berechnung der wahren Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

Wie schon vorher erwähnt wurde, ist die Kohlensäure in wässriger Lösung nur in sehr geringem Umfange als wirkliche Kohlensäure vorhanden, der weitaus größte Teil ist als Kohlendioxyd im Wasser gelöst. Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure wurde von Walker und Cormack[12] durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit zu

$$k = \frac{[H]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3]}$$

berechnet. Dabei wurde unter H_2CO_3 nicht nur der wirkliche Anteil an H_2CO_3, sondern die Summe $H_2CO_3 + CO_2$ verstanden. Zieht man in Betracht, daß nach Thiel weniger als 1 % H_2CO_3 in einer wässrigen Kohlensäurelösung vorhanden ist, so läßt sich leicht übersehen, daß die wahre Dissoziationskonstante, unter der nun

$$k_w = \frac{[H]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3]}$$

verstanden werden soll, einen sehr viel höheren Wert annehmen muß als die Walkersche Dissoziationskonstante

$$k = \frac{[H]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$$

12. Journ. Chem. Soc. 77,8 [1900].

Thiel und Strohecker[13] berechneten, daß sie mindestens $5 . 10^{-4}$, wahrscheinlich größer sein würde.

Wenn auch in den meisten Fällen, so bei allen chemischen Gleichgewichten, die als

$$k = \frac{[H]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$$

bestimmte Dissoziationskonstante ihre Bedeutung beibehält, so ist es doch von Interesse, besonders für die Kenntnis der Stärkeverhältnisse der Kohlensäure, die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu kennen.

Es wurde daher versucht, auf andere Weise, als durch Leitfähigkeitsmessung, die unbekannte Konzentration der undissoziierten H_2CO_3 zu bestimmen. Herr Professor Dr. Eucken gab den Rat, die Reststrommethode anzuwenden. Wird an einer Elektrode die Stromdichte soweit gesteigert, daß Erschöpfung an einem für den Elektrodenvorgang notwendigen Stoffe, dem Depolarisator, eintritt, weil derselbe nicht schnell genug aus der übrigen Lösung nachdringen kann, so bleibt trotz Erhöhung der Spannung die Stromstärke zunächst konstant. Man bezeichnet diesen Strom als Reststrom[14].

Das Verhalten des Elektrolyten in der Lösung wird durch folgende, zuerst von Nernst aufgestellte Ionenbewegungsgleichungen ausgedrückt, solange es sich, wie im vorliegenden Falle, um einen binären Elektrolyten handelt:

$$\text{I. } URT \frac{dc}{dx} + Uc \frac{d\varphi}{dx} = N_k = \frac{Jv}{q}$$

13. Chem. Ber. 47, 945 [1914].
14. Ausführliche Literaturangabe bei Merriam, Ph. Ch. 53, 235 [1905].

$$\text{II. } VRT\frac{dc}{dx} - Vc\frac{d\varphi}{dx} = N_A = 0$$

Darin bedeutet:

N_k die Menge der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q in Richtung der Kathode bewegten Kationen.

N_A die entsprechende Menge Anionen;

U die absolute Geschwindigkeit des Kations;

V die des Anions;

ν das elektrochemische Aequivalent $= 1.036 . 10^{-4}$;

J die Stromstärke;

R die allgemeine Gaskonstante, multipliziert mit dem elektrochemischen Aequivalent = 8610 abs. Einheiten;

T die absolute Temperatur;

c die Konzentration des Elektrolyten, die wegen der vollständigen Dissoziation gleich der der einzelnen Ionen ist;

φ die Potentialfunktion;

x die Entfernung von der Kathode . δ = Schichtdicke.

Gleichung I drückt aus, daß der Stromtransport allein durch die Kationen erfolgt, Gleichung II, daß die Resultante der auf die Anionen wirkenden Kräfte verschwindet.

Im Falle der Kohlensäure gilt die Voraussetzung, daß der Elektrolyt vollständig dissoziiert sei, nicht mehr. In einem unvollständig dissoziierten Elektrolyten[15] wird der Stromtransport im stationären Zustand nicht allein durch die Kationen bewirkt, sondern es diffundieren an die Kathode auch noch undissoziierte Molekeln heran, die ihr Kation abgeben und als Anionen zurückwandern. Es müssen also

15. Eucken, Ph. Ch. 59, 93 [1907].

ebensoviele undissoziierte Molekeln zur Kathode hinwandern, wie Anionen zurück. Wenn N_n die Zahl der in Richtung der Kathode wandernden undissoziierten Moleküle bedeutet, so wird

$$\text{I. } N_A + N_n = 0$$
$$\text{II. } N_k - N_A = \frac{J\nu}{q}$$

N_n ist nach dem Fickschen Gesetz:

$$N_n = D' \frac{dc'}{dx}, \text{ worin } c'$$

die Konzentration, D' den auf Sekunden bezogenen Diffusionskoeffizienten der undissoziierten Molekel bezeichnet.

Durch Einsetzen der Werte für N_A, N_k und N_n ergibt sich aus I und II

$$2\,URT \frac{dc}{dx} + \frac{U+V}{V} D' \frac{dc'}{dx} = \frac{J\nu}{q}$$

Es bedeute D den Diffusionskoeffizienten des vollständig dissoziierten Elektrolyten $= \frac{2\,UV}{U+V} RT$

$$2\,URT\left(\frac{dc}{dx} + \frac{D'}{D}\frac{dc'}{dx}\right) = \frac{J\nu}{q}$$

integriert von $x = 0$ bis $x = \delta$

$$J = \frac{2\,URT\,q}{\nu\,\delta}\left((c - c_k) + \frac{D'}{D}(c' - c_k')\right)$$

Im Falle des Grenzstroms wird c_k, die Konzentration an der Kathode, $= 0$, also

$$J = \frac{2\,URT\,q}{\nu\,\delta}\left(c + \frac{D'}{D}c'\right)$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich c', die Konzentration der undissoziierten Moleküle der Kohlensäure. Die wahre Dissoziationskonstante ergibt sich daraus zu

$$k_w = \frac{[H][HCO_3]}{[H_2CO_3]}.$$

Zur Bestimmung von $\frac{q}{\delta}$ muß die Elektrode durch Messung des Reststroms in einer Säure mit bekanntem Diffusionskoeffizienten geaicht werden. Es gilt nämlich für den Grenzstrom, z. B. der Salzsäure,

$$J_{HCl} = \frac{D_o q . c_o}{\nu \delta},$$

worin D_o den Diffusionskoeffizienten, c_o die Konzentration der Salzsäure bezeichnet.

Versuchsanordnung.

Für die Versuche stellte mir Herr Berenyi, der auch über Restströme arbeitete, seine Apparate freundlicherweise zur Verfügung und war mir auch bei den Messungen behilflich.

Die Lösung befand sich in einem verschlossenen weithalsigen Kolben. Um eine möglichst konstante Rührung zu erhalten, wurde als Kathode eine kleine rotierende, sogenannte Hobelelektrode benutzt, als Anode diente ein großes platiniertes Platinblech. Durch die Rotation wird erreicht, daß sich um die kleine Elektrode eine gleichmäßige Diffusionsschicht von der Dicke δ bildet, die bei konstanter Rührung konstant bleibt. Konzentrationsänderungen finden nur in der Nähe der kleinen Kathode statt, während die Konzentration in allen übrigen Teilen des elektrolytischen

Troges, also auch an der Oberfläche der großen Anode, ungeändert bleibt. Die Elektroden wurden ständig von Wasserstoff umspült. Die Stromstärke wurde durch ein Dosengalvanometer gemessen, das Potential wurde gegen eine Hilfselektrode, und zwar gegen eine 0,1 n Kalomelelektrode abkompensiert. Als Nullinstrument wurde ein Kapillarelektrometer benutzt. Der Trog wurde mit 0,1 n KCl-Lösung gefüllt, dann wurde die Lösung zur Bestimmung von $\frac{q}{\delta}$ mit einer kleinen bekannten Menge Salzsäure versetzt und nach der Sättigung mit Wasserstoff der Reststrom bestimmt. In die neutralisierte Lösung wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff geleitet, und nach der Sättigung wieder der Reststrom zur Bestimmung der Dissoziationskonstante gemessen.

Für die Messung des Reststroms in verdünnter Salzsäure ergab sich für eine Konzentration von $c = 10^{-2.57}$ und eine Temperatur von 20^0

$$J_1 = 322 \cdot 10^{-7}$$
$$J_2 = 316 \cdot 10^{-7}$$
$$J_3 = 318 \cdot 10^{-7}$$
$$J_4 = 318 \cdot 10^{-7}$$
$$J_5 = 324 \cdot 10^{-7}$$

Mittel $J_{HCl} = 319.5 \cdot 10^{-7}$

Der Diffusionskoeffizient der Salzsäure beträgt

$$D_{HCl} = 3.41 \cdot 10^{-5};$$

daraus ergibt sich

$$\frac{q}{\nu\,\delta} = \frac{J}{D_{HCl} \cdot c}$$

Der Diffusionskoeffizient der undissoziierten Kohlensäure D' beträgt

$$\frac{1.67}{86\,400} = 1.932 . 10^{-5}$$

Der Diffusionskoeffizient D des vollständig dissoziierten Elektrolyten berechnet sich aus

$$D = \frac{UV}{U + V} RT \text{ zu } D = 1.884 . 10^{-5}$$

Die Konzentration der wässrigen Kohlendioxydlösung betrug $3{,}8 . 10^{-2}$, für den Reststrom der Kohlensäure ergaben sich bei einer Konzentration von $c = 10^{-4.02}$ die Stromstärken

$$J_1 = 62.8 . 10^{-7}$$
$$J_2 = 62.2 . 10^{-7}$$
$$J_3 = 62.0 . 10^{-7}$$
$$J_4 = 62.6 . 10^{-7}$$
$$\text{Mittel } J_{H_2CO_3} = 62.4 . 10^{-7}$$

Es berechnet sich die Konzentration c' der undissoziierten Moleküle

$$c' = \frac{D}{D'}\left(\frac{J_{H_2CO_3}}{J_{HCl}} . \frac{D_{HCl} \cdot c_{HCl}}{2\,URT} - c\right)$$

$$c' = 1.23 . 10^{-5}$$

Daraus folgt für die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure der Wert

$$k_w = \frac{(10^{-4.02})^2}{1.23 . 10^{-5}} = 7.42 . 10^{-4}$$

Damit rückt die Kohlensäure in die Reihe der stärkeren Säuren ein. Sie ist noch stärker als die Essigsäure, wie

sich durch Vergleich der Grenzströme von Kohlensäure und Essigsäure unter den gleichen Bedingungen zeigt.

$$\frac{J_{H_2CO_3}}{J_{CH_3COOH}} = \frac{16 \cdot 25}{28 \cdot 30}$$

Diese Tatsache wird durch die Ostwaldsche Theorie bestätigt, daß die Dissoziationskonstanten in ausgesprochener Weise mit der Konstitution des Radikals variieren. Das positivierend wirkende Radikal CH_3 der Essigsäure ist durch das negativierend wirkende OH der Kohlensäure OHCOOH ersetzt und dadurch eine größere Dissoziationskonstante der Kohlensäure bedingt. Ebenso verhält es sich mit der Ameisensäure und der Kohlensäure, die man als Oxyameisensäure betrachten kann. Auch hier bedingt die Substitution des H der Ameisensäure durch das OH der Kohlensäure eine größere Dissoziationskonstante der letzteren, wie dies auch in der Tat zutrifft. Das gleiche Verhalten findet sich bei der Benzoesäure und Salizylsäure.

Eine Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten der verschiedenen Säuren zeigt die Abhängigkeit der Affinitätsgröße von der Konstitution des Radikals.

	100 k
Kohlensäure OH COOH	0.0742
Ameisensäure H COOH	0.0214
Essigsäure CH_3 COOH	0.0018
Benzoesäure C_6H_5 COOH	0.0060
Salizylsäure C_6H_4OH COOH . . .	0.1020

Das Beispiel der Kohlensäure macht es wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen, in denen die Dissoziations-

konstante nicht mit der Konstitution übereinstimmt, zum Beispiel beim Ammoniak, ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Es blieb noch zu untersuchen, ob das gasförmig gelöste Kohlendioxyd bei der Bestimmung des Reststroms wirklich in nicht merklicher Weise als Depolarisator mitwirkte, wie oben vorausgesetzt worden war. Daher wurden die Restströme von Salzsäure und Kohlensäure bei sehr verschiedener Rührung bestimmt und miteinander verglichen.

Rührgeschw.	J_{HCl}	$J_{H_2CO_3}$	Quotient
I sehr klein	4.2	3.5	1.20
II mittel	12.5	10.1	1.24
III sehr groß	24.0	18.3	1.31

Das Verhältnis bleibt ungefähr dasselbe. Würde das Kohlendioxyd auch depolarisatorisch wirken, so müßte sich dies bei I, wo die Schichtdicke sehr klein wird, durch größere Abnahme des Quotienten zeigen. Die Reaktion

$$CO_2 + OH' = HCO_3',$$

die sicherlich in der Schicht stattfindet, hat offenbar eine so kleine Reaktionsgeschwindigkeit, daß ein merklicherer Umsatz nicht stattfindet.

4. Zusammenfassung.

1. Um die Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure zu bestimmen, wurden Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Dabei wurde als für die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmend die gleiche Reaktionsgleichung gefunden, die A. Thiel auf anderem Wege in seiner inzwischen veröffentlichten Arbeit aufgestellt hat, nämlich die Gleichung

$$OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$$

2. Bei den Messungen in reiner Säure konnte keine Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet werden. Dieser Widerspruch wurde dahin aufgeklärt, daß die Reaktion

$$OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$$

durch die anwesenden H-Ionen sehr beschleunigt wird, so daß eine Zeitreaktion nicht mehr meßbar ist. Die katalytische Wirkung der H-Ionen findet sich in gleicher Weise bei der Umwandlung der γ-Oxyfettsäuren in Laktone und bei der Inversion des Rohrzuckers.

3. Bei den Leitfähigkeitsmessungen in Kohlensäure-Natronlauge wurde beobachtet, daß die Neutralisation allmählich vor sich ging. Die Geschwindigkeitskonstante wurde

aus der auch von Thiel aufgestellten Gleichung berechnet, sie wurde proportional den Konzentrationen von Säure und Base, umgekehrt proportional der Bikarbonatmenge gefunden. Im Mittel betrug sie bei 0^0 0.043.

4. Versuche, die mit Ammoniak, schwefliger Säure und Essigsäure gemacht wurden, zeigten keinen derartigen Effekt. Die Neutralisation ging bei allen momentan vor sich.

5. Es gelang mit Hilfe des Reststroms die Konzentration der undissoziierten Moleküle der Kohlensäure zu bestimmen und daraus die wahre Dissoziationskonstante aus

$$k_w = \frac{[H]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3]}$$

zu $k = 7.42 \cdot 10^{-4}$ zu berechnen.

6. Die Restströme von Kohlensäure und Essigsäure wurden verglichen und die Dissoziationskonstante der Kohlensäure größer als die der Essigsäure gefunden.

Dadurch wurde die Ostwaldsche Theorie von der Abhängigkeit der Affinitätsgröße von der Konstitution der Radikale aufs neue bestätigt: Der Ersatz des CH_3 der Essigsäure durch das negativierend wirkende OH der Kohlensäure bedingte eine größere Affinitätskonstante der letzteren.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institute der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Nernst für das stete wohlwollende Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Dr. Eucken bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Lotte Pusch, evangelischer Konfession, Tochter des Geheimen Justizrats Landgerichtsdirektors Dr. Pusch, wurde am 7. August 1890 in Reichenbach (O.-L.) geboren. Nach Besuch der Mädchenschulen in Pleß, Glogau und Görlitz ging ich auf das Mädchen-Realgymnasium Chamissoschule in Schöneberg, wo ich Ostern 1910 die Reifeprüfung unter Befreiung vom mündlichen Examen bestand. Die beiden ersten Semester studierte ich in Berlin Mathematik, Physik und Chemie, die beiden folgenden in Freiburg i. Br., dann wieder in Berlin, wo ich mich hauptsächlich mit Chemie beschäftigte. Ostern 1913 bestand ich das Verbandsexamen und begann dann meine Doktorarbeit im Physikalisch-Chemischen Institute.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren Dessoir, Eucken, Frobenius, Gattermann, Himstedt, Knoblauch, Knopp, Lehmann-Filhés, Liebisch, Löb, Marckwald, Nernst, Regener, Reinganum, Rickert, Riehl, Riesenfeld, Rubens, Planck, Schur, Wichelhaus, Willgerodt.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Januar 1916.